数値的最適化法: RAND 法

杉山耕一朗 (北大理・地惑)
sugiyama@gfd-dennou.org

2004/05/29

目 次

第 1 章 大気の平衡状態の表現 2

第 2 章 RAND 法 3

2.1 気相のみの場合 3

2.2 多相系の場合 5

第 3 章 Newton 法との比較 8

第1章　大気の平衡状態の表現

熱力学量として温度・圧力・組成を選択すると, 大気の平衡状態は大気中の元素数保存の下でギブス自由エネルギー G の最小化された状態として記述することができる.

N 個の化学種が p 個の相に分かれているものとする. ギブス自由エネルギー G と化学ポテンシャル μ は物質の理想性を仮定することで以下のように書ける:

$$G(T,p,\boldsymbol{n}) = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\phi=1}^{\mathrm{p}} n_i^\phi \mu_i^\phi(T,p,\boldsymbol{n}) \tag{1.1}$$

$$\mu_i^\phi(T,p,\boldsymbol{n}) = {\mu_i^\phi}^\circ(T) + RT\ln x_i^\phi + \delta_{1\phi}RT\ln p/p_0 \tag{1.2}$$

ここで添字 i は化学種を表し, 添字 ϕ は相を表す. T は温度, p は圧力, p_0 は基準圧力, R は気体定数, $\boldsymbol{n}$ はモル数, μ° は標準化学ポテンシャル, $x_i^\phi = n_i^\phi / \sum_k n_k^\phi$ はモル比である. また相 $i=1$ を気相とした. 化学ポテンシャルは相, もしくは純物質/混合物に依らず同一な形式で書けるので, 系に存在する全ての化学種の標準化学ポテンシャル ${\mu_i^\phi}^\circ$ を予め把握しておけさえすれば, 混合気体や溶液, 純物質の化学ポテンシャルは一元的に計算することができる.

平衡状態を求めるためには, 温度・圧力を与え, 元素数保存の条件

$$\sum_\phi \sum_i a_{ie}^\phi n_i^\phi = B_e \tag{1.3}$$

$$n_i^\phi \geq 0 \tag{1.4}$$

の下でギブス自由エネルギーを最小化するようなモル数 $\boldsymbol{n}$ を探索すれば良い. ただし e は元素を表し, a_{ie} は化学種 i に含まれる元素 e の個数を意味する.

oboro モデルでは, (1.3) 式の条件の下で (1.1) 式の極値を求めるという「制約つき問題の最適化法」として White *et al.* (1958) の RAND 法を用いる. この手法は現在では「Newton 法」として分類される最適化法である.

第2章　RAND 法

RAND 法は「制約つき最適化法」の「Newton 法」に分類される最適化法である. この RAND 法は元々, 気相のみの系での平衡状態を求めるために開発され, その後に多相系を扱えるよう拡張された. この方法はギブスの自由エネルギーを適当な組成のまわりで組成に関する 2 次の方程式に近似し, 反復的に極値を求めるというものである.

本章の議論は, 温度圧力一定条件で気相のみを扱った White *et al.* (1958) の研究をもとにしている. この方法は RAND 法として知られており, Boynton (1960), Kubert and Stephanou (1960), Oliver *et al.* (1962) によって凝縮相を含む場合にも拡張されてきた.

2.1　気相のみの場合

適当な物質存在量を m_i とする. m_i よりも熱化学平衡に近い物質存在度を $n_i(= m_i + \delta m_i)$ とする. 平衡時の熱力学ポテンシャル G を m_i のまわりでテーラー展開し, δm_i に関する 2 次の微小量まで近似式 $Q(n_i)$ を作る.

$$Q(n_i) = G(m_i) + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right) \delta m_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_l}\right) \delta m_i \delta m_j. \tag{2.1}$$

ここで理想気体の化学ポテンシャルの定義式を用いると, (2.1) 式の右辺第 2 項のカッコ内は以下のように書ける.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right) = \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{m_i}{\sum m_i}\right) + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \tag{2.2}$$

但し p_0 は基準圧力で通常 1.0×10^5 Pa である. (2.2) 式を用いて (2.1) 式の右辺第 3 項の括弧内は以下のように書ける.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_l}\right) = RT \left(\frac{\delta_{il}}{m_i} - \frac{1}{\sum m_i}\right). \tag{2.3}$$

(2.2), (2.3) 式を (2.1) 式に代入し, RT で割ることによって,

$$\frac{Q(n_i)}{RT} = \frac{G(m_i)}{RT} + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} \delta m_i + \frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{\{\sum(\delta m_i)\}^2}{\sum m_i}\right] \tag{2.4}$$

が導かれる.

(2.4) 式の $Q(n_i)/RT$ と (1.3) 式で気相のみ考えた場合の元素数の保存式

$$\sum_i a_{ie} n_i = B_e \tag{2.5}$$

を用いて, ラグランジュの未定係数法を用いて極値の条件を与える. L を

$$L \equiv \frac{G(m_i)}{RT} + \sum_i \frac{\mu_i}{RT}\delta m_i + \frac{1}{2}\left[\sum_i \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{\{\sum(\delta m_i)\}^2}{\sum m_i}\right] - \sum_e \chi_e \left[\sum_i a_{ie} n_i - B_e\right]$$

と定義すると, (2.4) 式が極値をとる条件は $\partial L/\partial n_i = 0$ なので,

$$\frac{\mu_i}{RT} + \frac{n_i}{m_i} - \frac{\sum n_i}{\sum m_i} - \sum_e \chi_e a_{ie} = 0 \tag{2.6}$$

となる. (2.6) 式と元素数保存の式 (2.5) を連立することで, 変数 n_i, n, χ_e(ラグランジュの未定係数) に関する N + M 個の線形方程式が得られ, 方程式系が閉じる.

(2.6) 式は式変形を行うことで連立方程式の次数を減らすことができる. まず (2.6) 式を n_i に関する式に書き直す.

$$n_i = m_i \left\{ -\frac{\mu_i}{RT} + \frac{\sum n_i}{\sum m_i} + \sum_e \chi_e a_{ie} \right\}. \tag{2.7}$$

この (2.7) 式を i に関して 1 から N までの和をとり, 元素数の保存式 (2.5) 式を用いると,

$$\sum_e B_e \chi_e = \sum_i m_i \frac{\mu_i}{RT} \tag{2.8}$$

となる. また (2.7) 式の両辺に a_{if} をかけて i に関して和を取り, 元素数の保存式 (2.5) を用いると,

$$\sum_e \left\{ \sum_i a_{ie} a_{if} m_i \right\} \chi_e + B_f \left(\frac{\sum n_i}{\sum m_i} - 1 \right) = \sum_i a_{if} m_i \frac{\mu_i}{RT} \tag{2.9}$$

となる. a_{if} の添字 f $(0 \le f \le N)$ はダミーサフィックスで, 実質的には e と同等である.

式変形の結果得られた (2.8), (2.9) 式は $M+1$ 個の方程式から成り, それらを連立することで χ_e と $(\sum n_i / \sum m_i - 1)$ の値が求まる. χ_e と $(\sum n_i / \sum m_i)$ の値 を (2.7) 式に代入することで各化学種のモル数が得られる. 得られた n_i を m_i とみなして反復的に計算を繰り返すことで, n_i を平衡組成へ収束させる.

この式変形の利点は, $N + M + 1$ 個の方程式を連立すべきところを $M + 1$ 個の方程式の連立で済ませられる点にある. この変形によって逆変換する行列の大きさが $M + 1$ となるので, 計算量や計算時間を短縮できるものと期待される.

最終的に解くべき式をまとめる.

温度・圧力一定, 初期状態での化学種のモル数 m_i, 理想気体を仮定した場合, 平衡状態での化学種のモル数 n_i は以下の式から得られる.

$$n_i = m_i \left\{ -\frac{\mu_i}{RT} + \frac{\sum n_i}{\sum m_i} + \sum_e \chi_e a_{ie} \right\}.$$

但し, 上式に含まれる変数 $\chi_e, \sum n_i$ は以下の 2 式を連立させることで得られる.

$$\sum_e B_e \chi_e = \sum_i m_i \frac{\mu_i}{RT},$$
$$\sum_e \left\{ \sum_i a_{ie} a_{if} m_i \right\} \chi_e + B_f \left(\frac{\sum n_i}{\sum m_i} - 1 \right) = \sum_i a_{if} m_i \frac{\mu_i}{RT}.$$

(2.8), (2.9) 式を行列式の形式で書けば,

$$\begin{bmatrix} \sum_i a_{i1}a_{i1}m_i & \sum_i a_{i2}a_{i1}m_i & \cdots & \sum_i a_{ie}a_{i1}m_i & B_1 \\ \sum_i a_{i1}a_{i2}m_i & \sum_i a_{i2}a_{i2}m_i & \cdots & \sum_i a_{ie}a_{i2}m_i & B_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \sum_i a_{i1}a_{if}m_i & \sum_i a_{i2}a_{if}m_i & \cdots & \sum_i a_{ie}a_{if}m_i & B_f \\ B_1 & B_2 & \cdots & B_e & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_e \\ \left(\frac{\sum n_i}{\sum m_i} - 1 \right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum a_{i1} m_i \frac{\mu_i}{RT} \\ \sum a_{i2} m_i \frac{\mu_i}{RT} \\ \vdots \\ \sum a_{if} m_i \frac{\mu_i}{RT} \\ \sum m_i \frac{\mu_i}{RT} \end{bmatrix}$$

と書くことができる.

2.2　多相系の場合

前章と同様に, 適当な物質存在量 m_i^ϕ のまわりで 2 次のテーラー展開を行い, その極値を求める (m_i^ϕ においても質量保存を満足していると仮定する).

$$Q(n_i^\phi) = G(m_i^\phi) + \sum_\phi \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial m_i^\phi} \right)}_{A} \delta m_i^\phi + \frac{1}{2} \sum_\phi \sum_i \sum_j \underbrace{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i^\phi \partial m_l^\phi} \right)}_{B} \delta m_i^\phi \delta m_j^\phi. \tag{2.10}$$

ここで (2.10) 式の A 項は (1.2) 式を用いることによって,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_i^\phi} \right) \equiv \mu_i^\phi = \mu_i^{\circ\phi}(T) + RT \ln \left(\frac{m_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi} \right) + \alpha RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \tag{2.11}$$

と書ける. また (2.10) 式の B 項を (1.2) 式を用いて書き下すと,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i^\phi \partial m_l^\phi} \right) = RT \left(\frac{\delta_{il}}{m_i^\phi} - \frac{1}{\sum_i m_i^\phi} \right) \tag{2.12}$$

となる. (2.11), (2.12) 式を (2.10) 式に代入し, RT で割ることによって,

$$\frac{Q(n_i^\phi)}{RT} = \sum_\phi \frac{G(m_i^\phi)}{RT} + \sum_\phi \sum_i \frac{\mu_i^\phi}{RT} \delta m_i + \frac{1}{2} \sum_\phi \left[\sum_i \frac{(\delta m_i^\phi)^2}{m_i^\phi} - \frac{\left\{ \sum_i (\delta m_i^\phi) \right\}^2}{\sum_i m_i^\phi} \right] \tag{2.13}$$

が導かれる.

(2.13) 式の $Q(n_i)/RT$ と元素数の保存式 (1.3) より, ラグランジュの未定係数法を用いて極値の条件を与える. L を

$$L \equiv \sum_{\phi} \frac{G(m_i^{\phi})}{RT} + \sum_{\phi}\sum_{i} \frac{\mu_i^{\phi}}{RT}\delta m_i + \frac{1}{2}\sum_{\phi}\left[\sum_{i}\frac{(\delta m_i^{\phi})^2}{m_i^{\phi}} - \frac{\left\{\sum_i(\delta m^{\phi})\right\}^2}{\sum_i m^{\phi}}\right] - \sum_{e}\chi_e\sum_{\phi}\left[\sum_{i} a_{ie}^{\phi} n_i^{\phi} - B_e^{\phi}\right]$$

と定義すると, 極値をとる条件は $\partial L/\partial n_i^{\phi} = 0$ なので,

$$\frac{\mu_i^{\phi}}{RT} + \frac{n_i^{\phi}}{m_i^{\phi}} - \frac{\sum_i n_i^{\phi}}{\sum_i m_i^{\phi}} - \sum_{e}\chi_e a_{ie}^{\phi} = 0 \tag{2.14}$$

である. (2.14) 式と (1.3) 式を連立することで, 変数 n_i^{ϕ}, χ_e (ラグランジュの未定係数) に関する $\Phi N + M$ 個の線形方程式が得られ, 方程式系が閉じる.

気相のみの場合と同様に (2.14) 式は式変形を行うことで連立方程式の次数を減らすことができる. まず (2.14) 式を n_i^{ϕ} に関する式に書き直す.

$$n_i^{\phi} = m_i^{\phi}\left\{-\frac{\mu_i^{\phi}}{RT} + \frac{\sum_i n_i^{\phi}}{\sum_i m_i^{\phi}} + \sum_{e}\chi_e a_{ie}^{\phi}\right\}. \tag{2.15}$$

この (2.15) 式を i に関して 1 から N までの和をとり, 元素数の保存式 (1.3) を用いると,

$$\sum_{i}\sum_{e} a_{ie}^{\phi} m_i^{\phi}\chi_e = \sum_{i} m_i^{\phi}\frac{\mu_i^{\phi}}{RT} \tag{2.16}$$

となる. また (2.15) 式の両辺に a_{if}^{ϕ} をかけて i と ϕ に関して和を取り, 元素数の保存式 (1.3) を用いると,

$$\sum_{e}\left\{\sum_{i}\sum_{\phi} a_{ie}^{\phi} a_{if}^{\phi} m_i^{\phi}\right\}\chi_e + \sum_{\phi}\sum_{i} a_{if}^{\phi} m_i^{\phi}\left(\frac{\sum_i n_i^{\phi}}{\sum_i m_i^{\phi}}\right) = \sum_{i}\sum_{\phi} a_{if}^{\phi} m_i^{\phi}\frac{\mu_i^{\phi}}{RT} + B_f \tag{2.17}$$

である. a_{if} の添字 f $(0 \le f \le M)$ はダミーサフィックスで, 実質的には e と同等である.

(2.16), (2.17) 式は $M + \Phi$ の方程式であり, また変数の数は χ_e (M 個) と $\sum_i n_i^{\phi}$ (Φ 個) なので, この 2 式を連立することによって方程式が閉じる. 得られた n_i^{ϕ} を m_i^{ϕ} とみなして反復的に計算を繰り返すことで, n_i^{ϕ} を平衡組成へ収束させる.

最後に解くべき式は以下のようになる.

温度・圧力一定, 初期状態での化学種のモル数 m_i^ϕ, 理想気体を仮定した場合, 平衡状態での化学種のモル数は以下の式から得られる.

$$n_i^\phi = m_i^\phi \left\{ -\frac{\mu_i^\phi}{RT} + \frac{\sum_i n_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi} + \sum_e \chi_e a_{ie}^\phi \right\}.$$

但し, 上式に含まれる変数 χ_e, n^ϕ は以下の 2 式を連立させることで得られる.

$$\sum_i \sum_e a_{ie}^\phi m_i^\phi \chi_e = \sum_i m_i^\phi \frac{\mu_i^\phi}{RT}$$

$$\sum_e \left\{ \sum_i \sum_\phi a_{ie}^\phi a_{if}^\phi m_i^\phi \right\} \chi_e + \sum_\phi \sum_i a_{if}^\phi m_i^\phi \left(\frac{\sum_i n_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi} \right) = \sum_i \sum_\phi a_{if}^\phi m_i^\phi \frac{\mu_i^\phi}{RT} + B_f$$

第3章　Newton 法との比較